

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/056758 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 263/10,  
B01D 53/70, C01B 7/07

Rouge, LA 70810 (US). MACKENROTH, Wolfgang  
[DE/DE]; Im Röhrich 77, 67089 Bad Dürkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014188

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFFEN (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Dezember 2003 (13.12.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GI, GH, GM, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 60 084.8 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CI,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOHN, Martin  
[DE/DE]; Neudorfstr.8a, 68229 Mannheim (DE).  
STROEFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9,  
68163 Mannheim (DE). NEVEJANS, Filip [BE/BE]; Ast-  
straat 32, B-9170 St.Gillis-Waas (BE). PENZEL, Ulrich  
[DE/DE]; Winzergasse 12, 01945 Tettau (DE). PAL-  
LASCH, Hans-Jürgen [DE/DE]; Neugasse 23 b, 67169  
Kallstadt (DE). VAN DEN ABEEL, Peter [BE/BE];  
Zegersdreef 108, B-2930 Brasschaat (BE). DEBERDT,  
Filip [BE/BE]; Watertorenstraat 13, B-2812 Muizen (BE).  
JACOBS, Jan D. [NL/US]; 8128 Oakbrook Drive, Baton

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SEPARATION OF A SUBSTANCE MIXTURE CONSISTING OF HYDROGEN CHLORIDE AND PHOSGENE

(54) Bezeichnung: AUFTRENNUNG EINES STOFFGEMISCHES AUS CHLORWASSERSTOFF UND PHOSGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for partially or completely separating a substance mixture consisting of hydrogen chloride and phosgene, optionally of solvents and optionally of low-boiling fractions and inert substances such as those that normally arise during the production of isocyanates by reacting amines with phosgene. The inventive method is characterized in that a partial or complete condensation of phosgene is firstly carried out followed by a distillation or stripping inside a column for removing the hydrogen chloride from the bottom product phosgene and lastly, a washing of the top product hydrogen chloride with the process solvent for absorbing the phosgene in the process solvent is carried out. A subsequent purification by means of adsorption on activated carbon or other appropriate methods can be used for removing solvent remnants.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur partiellen oder vollständigen Auftrennung eines Stoffgemisches bestehend aus Chlorwasserstoff und Phosgen, ggf. Lösungsmittel und ggf. Leichtsieder und Inerte, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine partielle oder vollständige Kondensation von Phosgen, dann eine Destillation oder Strippung in einer Kolonne zur Entfernung des Chlorwasserstoffes aus dem Sumpfprodukt Phosgen und anschließend eine Wäsche des Kopfproduktes Chlorwasserstoff mit dem Prozesslösungsmittel zur Absorption des Phosgens im Prozesslösungsmittel durchgeführt wird. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten kann anschließend eine Nachreinigung mittels Adsorption auf Aktivkohle oder anderen geeigneten Methoden erfolgen.

Auftrennung eines Stoffgemisches aus Chlorwasserstoff und Phosgen

#### Beschreibung

5

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur partiellen oder vollständigen Auftrennung eines gasförmigen oder ganz oder teilweise kondensierten Gemisches aus Chlorwasserstoff (HCl), Phosgen (COCl<sub>2</sub>) sowie gegebenenfalls Inertgasen und/oder Leichtsiedern, 10 wie Stickstoff, Nebenprodukte aus der Phosgensynthese wie Kohlenmonoxid, Chlor, Methan, Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub>) und Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) sowie anderen leichtsiedenden Komponenten) sowie absichtlich oder unabsichtlich enthaltenem Lösungsmittel wie z.B. chlorierte, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie 15 Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Trichlorbenzol, aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Benzol, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Biphenyl, Ketonen wie 2-Butanon, Methylisobutylketon, Ester wie Diethylisophtalate, Ethylacetat, Butylacetat, Nitrile wie Acetonitril, oder Sulfolan, 20 wie es typischerweise bei der Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Phosgen zu den entsprechenden Isocyanaten anfällt.

- Ähnliche Gemische aus Phosgen und Chlorwasserstoff fallen bei- 25 spielsweise auch bei der Herstellung von chlorierten organischen Verbindungen, wie Säurechloriden oder Chlorformiaten, an.

- Aromatische Isocyanate, wie TDI (Toluylendiisocyanat) und MDI (Methylen-diphenyldiisocyanat) beziehungsweise PMDI (Polymethylen- 30 polyphenylenpolyisocyanat), sowie aliphatische Isocyanate, wie HDI (Hexamethylen-diphenyldiisocyanat) und IPDI (Isophorondiisocyanat) werden durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Phosgen großtechnisch und global verteilt hergestellt. Bei diesen Synthesen wird Chlorwasserstoff als Nebenprodukt, im Prozeß meist gas- 35 förmig, frei. Außerdem wird bei der Reaktion in der Regel ein mehr oder weniger großer Phosgenüberschuß eingesetzt, so daß das eingesetzte Phosgen trotz hoher chemischer Ausbeuten bei der Isocyanatproduktion nicht vollständig mit dem Amin abreagiert. Das überschüssige Phosgen fällt in der Regel zumindest zum Teil 40 zusammen mit dem freigesetzten Chlorwasserstoff meist gasförmig an und wird mit diesem teilweise oder gänzlich von der Reaktionsmischung abgetrennt. Je nach Abtrennung können dabei auch noch mehr oder weniger große Mengen Lösungsmittel mit der Mischung aus Chlorwasserstoff und Phosgen abgetrennt oder mitgerissen werden. 45 Auch können eventuell aus der Phosgensynthese mitgeschleppte oder absichtlich oder durch den Prozeß bedingt zugesetzte Inertgase und Leichtsieder wie Stickstoff in der Mischung aus Chlorwasser-

## 2

- stoff und Phosgen enthalten sein. Gegebenenfalls. können diese aber auch vor oder nach der Mischung aus Chlorwasserstoff und Phosgen abgetrennt werden. Es ist zum wirtschaftlichen Betrieb einer Isocyanatsynthese unabdingbar, die Mischung aus Chlor-
- 5 wasserstoff und Phosgen aufzutrennen, das überschüssige Phosgen in die Isocyanatsynthese oder zu einer anderen Verwendung zurückzuführen sowie den abgetrennten Chlorwasserstoff einer weiteren Verwendung zuzuführen oder zu entsorgen. Diese weitere Verwendung des Chlorwasserstoffs können z.B. eine Oxichlorierung
- 10 zur Herstellung von Vinylchlorid, ein Deacon-Prozeß zur Wiedergewinnung von Chlor, welches wieder in der Phosgensynthese eingesetzt werden kann, oder die Herstellung von wäßriger Salzsäure sein. Der in der Isocyanatherstellung anfallende Chlorwasserstoff muß insbesondere im Falle der Verwendung für die Oxichlorierung
- 15 oder für den Deacon-Prozess dezidierte Reinheitsanforderungen erfüllen, so daß für die Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff Verfahrensvarianten gewählt werden müssen, bei denen sichergestellt wird, daß der Chlorwasserstoff nach der Trennung und Aufarbeitung nur noch geringe Mengen von Nebenprodukten,
- 20 insbesondere chlorierte Lösungsmittel wie Dichlorbenzol oder Chlorbenzol enthält. Diese chlorierten aromatischen Verbindungen deaktivieren in der Regel den Katalysator in den Oxichlorierungen. Des weiteren wirken sie, wie Phosgen, störend bei der Produktion von wäßriger Salzsäure für die Nahrungsmittelindustrie
- 25 oder andere Anwendungen. Von Restphosgenmengen im Chlorwasserstoff geht außerdem ein nicht unerhebliches Gefahrenpotential und Gesundheitsrisiko aus.

- Die kontinuierliche Herstellung von organischen Isocyanaten durch
- 30 Reaktion von primären organischen Aminen mit Phosgen ist vielfach beschrieben und wird im großtechnischen Maßstab durchgeführt. Sie ist beispielsweise beschrieben im Kunststoffhandbuch, Band 7 (Polyurethane), 3. neubearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993). In der üblichen Ausführungsform des
- 35 Verfahrens erfolgt die Auftrennung des entstandenen Gemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff meist durch partielle oder vollständige Kondensation des Phosgens, durch Destillation oder durch Absorption von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel.
- 40 In der Regel wird Phosgen aus dem Gemisch aus Phosgen und Chlorwasserstoff zunächst partiell auskondensiert. Daher wird die Auftrennung meist entweder unter hohem Druck, vorzugsweise bei 10-50 bar, oder bei sehr niedrigen Temperaturen, vorzugsweise um -30°C, durchgeführt. Bei hohen Drücken kann Phosgen leicht und
- 45 kostengünstig, beispielsweise unter Verwendung von Kühlwasser, auskondensiert werden. Dies ist wirtschaftlich vorteilhaft, allerdings birgt der hohe Druck ein großes Sicherheitsrisiko im

## 3

Falle einer Leckage, wie schon in DE 3212510 beschrieben.

Niedrige Temperaturen zur Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff gehen in der Regel mit niedrigen Drücken einher, allerdings ist zur Erzeugung der niedrigen Temperaturen ein erheblicher

- 5 Energieaufwand erforderlich. Des weiteren ist gemäß dem Henry'schen Gesetz die Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Phosgen sehr hoch, so daß das Rückführphosgen größere Mengen Chlorwasserstoff enthält. Dieser kann bei der Phosgenierung zur Bildung von Aminhydrochlorid in der Phosgenierung des Amins
- 10 führen. Die Phosgenierung von Aminhydrochloriden erfordert längere Verweilzeiten und höhere Phosgenüberschüsse und impliziert mithin einen höheren Phosgen-Holdup.

- Eine Möglichkeit zur Trennung der genannten Gemische ist die
- 15 Destillation. In US 3544611 wird ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten bei einem Druck im Bereich von 10 bis 50 bar beschrieben. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Durchführung der Reaktion bei höheren Drücken, mindestens 10 atü, zu höheren Ausbeuten an Isocyanat führt. Des weiteren wird durch
- 20 höhere Drücke die Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff erleichtert. Der erste Reaktionsschritt zur Isocyanatherstellung, die Reaktion zwischen Amin und Phosgen zum Zwischenprodukt Carbamoylchlorid, wird in einem Mischkreis durchgeführt. Der zweite Reaktionsschritt, die Zersetzung des Carbamoylchlorids zum
- 25 Isocyanat, erfolgt in einer dem Mischkreis nachgeschalteten Reaktionskolonne, wobei am Kopf der Kolonne eine Mischung aus Phosgen und Chlorwasserstoff anfällt. Daraus wird Phosgen zweistufig auskondensiert, wobei der erste Kühler zur partiellen Kondensation mit Kühlwasser und der zweite zur möglichst vollständigen Kon-
- 30 densation mit Sole bei möglichst tiefer Temperatur betrieben wird. Das auskondensierte Phosgen wird auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt. An einem Flüssigabzug im Verstärkungsteil der Kolonne wird dann das Phosgen wieder entnommen und der Reaktion im Mischkreis wieder zugeführt.

- 35 Die Restphosgenabtrennung aus der Reaktionsmischung, welche am Sumpf der Reaktionskolonne entnommen wird, erfolgt in einer weiteren Kolonne. In letzterer wird Phosgen über Kopf genommen, analog zur ersten Kolonne zweistufig mit Kühlwasser und Sole
- 40 kondensiert und in den Mischkreis zur Reaktion zurückgeführt. Da die Reaktion in der Reaktionskolonne abgeschlossen wird, enthält dieses am Kopf der zweiten Kolonne entnommene Phosgen nur noch den Chlorwasserstoff, der in der Reaktionsmischung beim Eintritt in die Restphosgenabtrennkolonne gelöst war.

- Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß nur ein Teil des Phosgens zur Minimierung des Phosgenverlustes aus dem Chlorwasserstoff auskondensiert werden kann. Eine vollständige Abtrennung durch Kondensation ohne Rektifikation ist nicht möglich, so daß größere
- 5 Mengen Phosgen verloren gehen und des weiteren der erzeugte Chlorwasserstoff stark mit Phosgen verunreinigt ist. Sowohl das am Seitenabzug der Reaktionskolonne abgezogene als auch das in der Restphosgenabtrennkolonne über Kopf genommenen Phosgen enthalten Chlorwasserstoff. Die Konzentration ergibt sich jeweils
- 10 gemäß dem Henry'schen Gesetz aus Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase. Nachteilig sind außerdem die hohen Drücke, von denen im Falle einer Leckage ein hohes Gefährdungspotential ausgeht.
- 15 In US 3544611 wird noch eine alternative Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff bei Drücken von 15 bar bis 50 bar oder höher unter Kondensation und Abzug von flüssigem Chlorwasserstoff beschrieben. Die Brüden aus dem Isocyanatsynthesereaktor werden in eine kleine Seitenkolonne geleitet, an deren oberem Ende flüssiger Chlorwasserstoff abgezogen wird. Analog zur oben beschriebenen Verfahrensvariante wird die Reaktion zum Isocyanat in einem Mischkreis und einer nachfolgenden Reaktionskolonne durchgeführt. Ebenfalls analog wird in einem Dephlegmator am Kopf der Reaktionskolonne Phosgen größtenteils kondensiert und auf die Kolonne
- 20 zurückgeführt. Die am Dephlegmator abgezogenen Mischung aus Phosgen und Chlorwasserstoff wird der oben beschriebenen Seitenkolonne zugeführt, die beim gleichen Druck betrieben wird wie die Reaktionskolonne. Am Kopfkondensator dieser Seitenkolonne wird Chlorwasserstoff kondensiert und zum einen als Rücklauf auf diese
- 25 Kolonne zurückgeführt und zum anderen flüssig entnommen zur weiteren Verwendung. Die Kolonne besitzt einen reinen Verstärkungsteil, aber keinen Abtriebsteil und Sumpfumlaufverdampfer und dient somit nur zur Reinigung des Chlorwasserstoffes. Die Reinigung des am Sumpf dieser Kolonne abgezogenen Phosgens erfolgt
- 30 durch Rückführung auf den Kopf der Reaktionskolonne. An einem Flüssigabzug der Reaktionskolonne wird, analog zur oben beschriebenen ersten Verfahrensvariante, flüssiges Phosgen abgezogen und der Amin-Phosgen-Reaktion im Mischkreis zugeführt. Ebenfalls analog zur ersten beschriebenen Verfahrensvariante wird das Rest-
- 35 phosgen in einer der Reaktionskolonne nachfolgenden Restphosgenabtrennkolonne über Kopf genommen, zweistufig kondensiert und in den Mischkreis zur Umsetzung in der Amin-Phosgenreaktion zurückgeführt.
- 40
- 45 Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß die zweite Kolonne zur Abtrennung und Reinigung des Chlorwasserstoffes in der Seitenkolonne auf dem gleichem Druckniveau wie die Reaktionskolonne, in

## 5

- der die Umsetzung zum Isocyanat stattfindet, betrieben wird. Dadurch erfolgt eine unerwünschte Kopplung von Reaktions- und Aufarbeitungsteil. Vorteilhafter kann die Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff bei höheren oder niedrigeren Drücken als die
- 5 Reaktion durchgeführt werden. So bedeuten in US 3544611 hohe Drücke, die vorteilhaft für die Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff sind, auch hohe Temperaturen im Reaktionsteil der Isocyanatsynthese, die zu Nebenreaktionen führen und die Ausbeute an Isocyanat erheblich schmälern. Des weiteren wird die Reaktionskolonne zur Reinigung des Phosgens durch Entfernung von
- 10 Resten des Chlorwasserstoffs im Verstärkungsteil der Reaktionskolonne verwendet. Dies ist ebenfalls eine unerwünschte Kopplung. Des weiteren kommt es zur Sättigung des zur Amin-Phosgen-Reaktion vorgesehenen, am Flüssigabzug der Reaktionskolonne entnommenen
- 15 Phosgens mit Chlorwasserstoff. Es stellt sich gemäß des Gas-Flüssig-Gleichgewichts die dem Druck und der Temperatur auf diesem Boden entsprechende Konzentration des Chlorwasserstoffs in der Flüssigphase, dem Phosgen, ein. Da der Druck und die Temperatur in der Reaktionskolonne durch die Reaktion vorgegeben sind,
- 20 können nicht unabhängig von der Reaktion günstigere Bedingungen eingestellt werden, bei denen beispielsweise die Konzentration des Chlorwasserstoffs im Phosgen deutlich niedriger ist.

- Nachteilig an der zweiten Verfahrensvariante ist vor allem die
- 25 Kondensation des Chlorwasserstoffs, die trotz der hohen Drücke bei sehr tiefen Temperaturen unter hohem Energieverbrauch erfolgt. Von den hohen Drücken geht im Falle einer Leckage ein hohes Gefährdungspotential aus. Energetisch nachteilig ist auch, daß Chlorwasserstoff als Flüssigkeit gewonnen wird. In der Regel
- 30 wird der in der Isocyanatproduktion gewonnene Chlorwasserstoff gasförmig weiterverarbeitet, beispielsweise in einer Oxichlorierung zur Ethylendichloridherstellung, so daß der Chlorwasserstoff unter Energieaufwand wieder verdampft werden muß.

- 35 In GB 827376 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung aromatischer Isocyanate durch Reaktion einesamins in freier Form oder als Salz, welches sich leicht zum freien Amin zersetzen läßt, und einer Lösung von Phosgen bei einem Druck von größer als  $3 \cdot 10^5$  Pa beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten
- 40 unter Vermischung gleichzeitig in das untere Ende eines vertikalen Rohrreaktors eingeführt werden, in dem die Reaktionsprodukte schnell zum oberen Ende aufsteigen. Die Flüssigphase wird in einem Behälter aufgefangen, aus dem sie zur Isolierung des Isocyanats abgenommen wird. Dieser Behälter kann ein Phasentren-
- 45 apparat sein, der unter dem gleichen Druck betrieben wird, über ein Überlaufrohr mit dem Flüssigauslaß kommuniziert und ein Drosselventil im Flüssigauslaß besitzt. Die im Behälter abge-

- trennte Flüssigkeit wird einer Kolonne zugeführt, die unter Atmosphären- oder Überdruck und erhöhter Temperatur betrieben wird, wodurch restliches Phosgen und Chlorwasserstoff gasförmig über Kopf abgetrennt werden. Aus der im Behälter abgetrennten
- 5 Mischung aus Phosgen und Chlorwasserstoff wird das überschüssige Phosgen auskondensiert, und der so abgetrennte Chlorwasserstoff entspannt und abgeführt. Die Reaktanten werden mit einer gemeinsamen oder zwei getrennten Pumpen dem Rohreaktor zugeführt oder in einer Venturi-Mischdüse vermischt und von dort in den Rohr-
- 10 reaktor eingebracht. Die beschriebene Temperatur im Rohreaktor beträgt 80–200°C, der Druck ist größer  $3 \cdot 10^5$  Pa, maximal dem Dampfdruck der Reaktionsmischung und vorzugsweise 15 bis  $20 \cdot 10^5$  Pa.
- 15 Nachteilig ist die sehr geringe Reinheit des Chlorwasserstoffs, da durch einstufige Kondensation bei den bevorzugten Drücken von 15 bis  $20 \cdot 10^5$  Pa erhebliche Mengen Phosgen im Chlorwasserstoff verbleiben, die bei einer weiteren Verwendung des Chlorwasser-
- 20 stoffs zur Oxichlorierung, einem Deacon-Prozeß oder zur Herstellung wäßriger Salzsäure sehr störend sind. Nachteilig ist auf der hohe Chlorwasserstoff-Gehalt des auskondensierten Phosgens, das ohne weitere Aufreinigung in die Reaktion rezykliert wird.
- In US 3381025 wird ein Verfahren zur Herstellung von Methylen-
- 25 bis(4-phenylisocyanat) (MDI), 2,4-Toluyldiisocyanat (TDI), Polymethylen-poly(phenylisocyanat) (polymeres MDI) beschrieben. Dabei macht man sich das Prinzip der Siedekühlung zunutze, das heißt es wird ein Gemisch aus Lösungsmittel, Phosgen und Chlor-
- 30 wasserstoff bei Reaktionstemperatur verdampft. Vorteilhaft ist hierbei, daß der Partialdruck des Phosgens durch die Anwesenheit des Lösungsmittels reduziert wird, und sich daher Phosgen leichter kondensieren läßt. Die Kondensation des Phosgens zusammen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Chlorbenzol erfolgt durch Ab-
- 35 kühlung der Gasmischung. Die Phosgen-Lösungsmittelmischung wird in die Reaktion zurückgeführt, der Chlorwasserstoff mit Restmengen an Phosgen wird in einem Absorber vernichtet. Es wird eine 22 gew.-%ige Mischung von Phosgen in Chlorbenzol gewonnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Abtrennung des Phosgen-
- 40 Lösungsmittelgemisches durch Abkühlung auf die sehr tiefe Temperatur von -30°C. Des weiteren ist der hohe Verlust von Phosgen mit dem ausgetragenen Chlorwasserstoff von 3,4 Mol.-% Phosgen im Chlorwasserstoff wirtschaftlich nachteilig und sicherheitstechnisch kritisch. Für die meisten Anwendungen wie eine Oxichlorierung, einen Deacon-Prozeß oder zur Salzsäureherstellung
- 45 kann dieser Chlorwasserstoffstrom nicht verwendet werden. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Chlorwasserstoffgehalt des erhaltenen Phosgen-Lösungsmittelgemisches, da die Löslichkeit von

Chlorwasserstoff in diesem Gemisch bei tiefen Temperaturen besonders hoch ist.

- In US 3381025 wird die Phosgenierung eines organischen primären
- 5 Amins zum entsprechenden Isocyanat zweistufig bei einer Temperatur  $<60^{\circ}\text{C}$  in der ersten Stufe und von 100 bis  $190^{\circ}\text{C}$  in der zweiten Stufe durchgeführt. Aus der zweiten Reaktionsstufe wird eine Mischung aus dem inerten Lösungsmittel, überschüssigem Phosgen und dem gebildeten Chlorwasserstoff abgezogen und der
- 10 Chlorwasserstoff durch Abkühlen der Mischung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  von dieser abgetrennt. Die erhaltene kalte Mischung aus Phosgen und Lösungsmittel wird in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt. Nachteilig ist hier die erforderliche starke Abkühlung des Gemisches, die
- hohe Energiekosten und Investitionen für Kälteaggregate erforderlich
- 15 macht. Die Abkühlung ist insbesondere dann nachteilig, wenn die Mischung wieder auf Reaktionstemperatur aufgeheizt werden muß. Nachteilig ist des weiteren der hohe Chlorwasserstoffgehalt des erhaltenen Phosgen-Lösungsmittelgemisches.
- 20 In WO 99/11597 wird die Trennung von Chlorwasserstoff und Phosgen unter Druck in einer Kolonne, die einem Reaktor zur Chlorformatherstellung nachgeschaltet ist, beschrieben. Der Reaktor wird bei Drücken von 2 bis 60 bar, bevorzugt von 6 bis 40 bar, betrieben. Hohe Drücke werden vorteilhaft zur Trennung von Phosgen und
- 25 Chlorwasserstoff erkannt, da die Kondensoren dann nicht bei tiefen Temperaturen betrieben werden müssen.

- Eine weitere Möglichkeit der Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff ist die Wäsche. In SU 1811161 wird ein Verfahren zur
- 30 Herstellung von Isocyanaten durch die Reaktion von Aminen mit Phosgen beschrieben. Für die Umsetzung mit dem Amin wird eine Lösung von Phosgen im Lösungsmittel Chlorbenzol durch Absorption von gasförmigem Phosgen in Chlorbenzol hergestellt. Der Vorteil liegt in der Einsparung von Energiekosten, da nur eine einmalige
- 35 Kondensation und keine weitere Verdampfung des Phosgens erforderlich ist. Amin und Phosgenlösung werden in einem Reaktor zur Reaktion gebracht. In einem Phasenscheider werden Gas- und Flüssigphase, enthaltend Isocyanat, Chlorbenzol und Phosgen, getrennt. Die dem Phasenscheider entnommenen Gasphase aus Chlor-
- 40 wasserstoff, Phosgen und Chlorbenzol wird partiell kondensiert und einem Absorber zugeführt. Die Flüssigphase wird einer Strippkolonne zugeführt, in der Chlorwasserstoff und Phosgen über Kopf abgetrennt, partiell kondensiert und dann ebenfalls dem Absorber zugeführt werden. Der nicht kondensierbare Anteil aus
- 45 der Strippkolonne wird in die Phosgensynthese zugeführt. Im Absorber wird das Phosgen mit Chlorbenzol, welches vom Isocyanat/Chlorbenzolgemisch abdestilliert wurde, absorbiert. Der Phosgen/



## 8

Chlorbenzolstrom mit etwa 70 Gew.-% Phosgen wird mit einem Phosgen/Chlorbenzolstrom aus der Phosgensynthese mit nachfolgender Absorption in Chlorbenzol vereinigt und als Phosgenlösung zur Amin-Phosgen-Reaktion verwendet. Der über im Absorber Kopf

- 5 gehende Chlorwasserstoff-Strom wird einer weiteren Behandlung zugeführt, da er noch etwa 4 Gew.-% Phosgen enthält.

Über Temperaturen und Drücke, bei denen der Absorber oder der Reaktor betrieben werden, wird in dem Dokument keine Aussage

- 10 gemacht. Nachteilig an dem in SU 1811161 beschriebenen Verfahren ist die geringe Reinheit sowohl des erhaltenen gasförmigen Chlorwasserstoffs mit etwa 4 Gew.-% Phosgen als auch die flüssige Phosgen/Chlorbenzollösung, die größere Mengen Chlorwasserstoff aufgrund der tiefen Temperaturen des zum Waschen verwendeten
- 15 Chlorbenzols enthält. Aufgrund der hohen Phosgenkonzentration kann der Chlorwasserstoffstrom nicht zu den üblichen Zwecken, wie Oxichlorierung, Deacon oder Salzsäureherstellung eingesetzt werden. Es ist allgemein bekannt und u.a. auch publiziert in I.I. Konstantinov, A.I. Kormucheshkina, Zhurnal Prikladnoi
- 20 Khimii, 49 (3), S. 596-599, 1976, sowie DE 3212510, US 3574695 oder DE 3323882), daß Chlorwasserstoff mit Aminen in der Phosgenierung zu Hydrochloriden reagiert, deren Umsetzung zum Isocyanat erheblich längere Verweilzeiten, Phosgenüberschüsse und Temperaturen erfordert. Außerdem wird eine erhöhte Nebenprodukt-
- 25 bildung beobachtet. Die Sättigung der Phosgenlösung für die Reaktion mit Chlorwasserstoff führt somit zu größeren Apparaten, höherem Phosgenholdup, höherem Energieverbrauch und verringerter Ausbeute.

- 30 In EP 0570799 wird ein Verfahren beschrieben, in dem die Reaktion zwischen Amin und Phosgen zum Isocyanat in der Gasphase durchgeführt wird. Die Trennung des entstehenden Chlorwasserstoff/Phosgengemisches wird mittels Kondensation, Absorption von Phosgen in einem bei einer Temperatur von -10°C bis 8°C gehaltenen inerten
- 35 Lösungsmittel, beispielsweise Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, oder durch Adsorption und Hydrolyse an Aktivkohle beschrieben.

In US 3226410 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung aromatischer Isocyanate durch Einmischen eines Stromes eines

- 40 aromatischen Amins in einen Phosgenstrom in einem Rohrreaktor bei Reynoldszahlen von größer 2100, bevorzugt 5000-2000000, und Temperaturen von 60 bis 90°C, bevorzugt 80 bis 85°C, beschrieben. Die Phosgenmenge beträgt mindestens 1 mol, bevorzugt 6 bis 12 mol, pro mol Amin. Die Reaktionslösung wird dann, gegebenen-
- 45 falls nach Vorerwärmung, in einen zweiten Reaktor, der als Kessel oder Kolonneausgeführt ist, überführt, der eine Temperatur von 110 bis 135°C, bevorzugt 110 bis 120°C besitzt. Die Aminkonzen-

- tration beträgt 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, die Phosgenkonzentration 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%. Der Druck, mit dem der Phosgenstrom in den Rohrreaktor überführt wird, beträgt 50 bis 170 psig. Aus dem zweiten Reaktor
- 5 wird die Flüssigphase, enthaltend Isocyanat, Lösungsmittel, relativ geringe Mengen Nebenprodukte, Chlorwasserstoff und Phosgen gelöst im Lösungsmittel getrennt von der Gasphase, enthaltend Chlorwasserstoff, Lösungsmittel, Phosgen und Spuren des Isocyanats, abgezogen. Als Lösungsmittel werden chlorierte Kohlen-
- 10 wasserstoffe, die inert sind und einen geringeren Siedepunkt als das Isocyanat besitzen, verwendet. Besonders bevorzugt ist Chlorbenzol. An den zweiten Reaktor mit einem Druck von 45 psig oder höher schließt sich ein Verweilzeitbehälter und ein Puffergefäß an, aus dem standgeregelt in eine Kolonne zum Entfernen von
- 15 überschüssigem Phosgen gefahren wird. Phosgen, Chlorwasserstoff und Lösungsmittel werden über Kopf entnommen und in den Phosgenbehälter zurückgeführt. Das Sumpfprodukt, bestehend aus Isocyanat und Lösungsmittel wird in die einstufige destillative Lösungsmittelabtrennung gefahren. Das vom Isocyanat abgetrennte
- 20 Lösungsmittel wird zur Absorption des restlichen Phosgens aus dem Chlorwasserstoffstrom verwendet. Das im zweiten Reaktor und im Pufferbehälter abgezogene Phosgen wird zweistufig kondensiert und in den Phosgenbehälter zurückgeführt. Das nichtkondensierte Phosgen/Chlorwasserstoffgemisch wird in einen Wäscher gefahren, der
- 25 mit in der Lösungsmittelabtrennung gewonnenem Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das nicht absorbierte Gas, hauptsächlich Chlorwasserstoff, wird anschließend in einem Absorber mit Wasser zu wässriger Salzsäure umgesetzt.
- 30 Weiterhin bekannt ist die chemische Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff. In WO 9831662 wird die Herstellung von 3-(isocyanatomethyl)-1,6-hexamethyldiisocyanat durch Phosgenierung des entsprechenden Amins beschrieben. Als Chlorwasserstoff-Fänger wird ein tertiäres Amin zugesetzt, welches als Aminhydrochlorid
- 35 ausfällt. Die Maische wird in Anwesenheit eines Chlorwasserstoff-Fängers destilliert. Auch in DE 1233854 wird die gebildete Chlorwasserstoff durch den Zusatz ein tertiäres Amins gebunden. Der Zusatz organischer Stickstoffbasen wird auch in DE 3000524 und US 3211776 angewendet.
- 40 In JP 09208589 wird zum Abfangen des in der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung verwendet, bevorzugt ein schwach saures Salz oder Oxid wie Kalziumoxid.

In WO 9530663 wird die Synthese von funktionalisierten 1,3,5-Triazinisocyanaten beschrieben, in der ebenfalls Chlorwasserstoff in der Reaktion zumindest teilweise chemisch gebunden wird.

- 5 Nachteilig ist bei diesen Verfahren der Feststoffanfall, der verfahrenstechnisch schwierig zu handhaben ist. Die Aufarbeitung ist erheblich erschwert, da die gebildeten Ammoniumsalze häufig auskristallisieren. Des weiteren macht die Einführung eines zusätzlichen Hilfsstoffes das Verfahren unwirtschaftlich. Durch die
- 10 Hilfsstoffe können außerdem diverse Nebenprodukte in der Phosgenierung entstehen, die die Qualität des gewünschten Isocyanats mindern.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Mischungen
- 15 aus Phosgen und Chlorwasserstoff kostengünstig, das heißt mit niedrigem Energieverbrauch, und unter Sicherheitsaspekten betrachtet mit geringem Gefahrenpotential in möglichst reinen Chlorwasserstoff und reines Phosgen aufzutrennen.
- 20 Verbleibt bei der Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff gelöster Chlorwasserstoff im Rückführphosgen, so reagiert dieser in der ersten Stufe der Phosgenierung direkt mit dem freien Amin zu Aminhydrochlorid. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrochloridphosgenierung ist aber erheblich kleiner als die des freien
- 25 Amins, wie in I.I. Konstantinov, A.I. Kormucheshkina, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49 (3), S. 596-599, 1976) beschrieben. Außerdem bedarf die Umsetzung von Aminhydrochloriden mit Phosgen zum Isocyanat höherer Temperaturen und neigt daher, wie in GB 1212249 beschrieben, zu verstärkter Nebenproduktbildung, insbesondere zur
- 30 Bildung von Harnstoffen. Die Vermeidung der Bildung von Aminhydrochloriden führt somit zu kleineren Apparaten, geringerem Phosgenholdup, niedrigerem Energieverbrauch und höherer Ausbeute. Da die Löslichkeit von Aminhydrochloriden in den entsprechenden Reaktionsgemischen und auch in den meisten kommerziell erhältli-
- 35 chen Lösungsmitteln sehr gering ist, tritt durch Hydrochloridbildung zudem das Problem des Feststoffanfalls auf. Daher ist es wichtig, daß die zur Reaktion gebrachten Lösungen von Amin und Phosgen keinen gelösten Chlorwasserstoff enthalten.
- 40 Der durch die Reaktion von Amin mit Phosgen in situ gebildete Chlorwasserstoff kann in einer Folgereaktion mit dem noch vorhandenem Amin ebenfalls Aminhydrochlorid bilden. Es wurde allerdings gefunden, daß ein deutlicher Unterschied in der Größenordnung der Hydrochloridbildung und auch der Abreaktion mit Phosgen darin be-
- 45 steht, ob der Chlorwasserstoff direkt zu Reaktionsbeginn mit dem in hoher Konzentration vorliegenden Amin in Kontakt gebracht wird und praktisch quantitativ Aminhydrochlorid bildet, welches als

## 11

Feststoff ausfällt, oder ob erst im Reaktionsverlauf gebildeter Chlorwasserstoff mit dem dann nur noch in sehr geringer Konzentration vorliegenden Amin zu Aminhydrochlorid reagiert. Die Reaktion zwischen Amin und Phosgen ist auch bei tiefen Temperaturen extrem schnell, so daß die Aminkonzentration zu Reaktionsbeginn stark sinkt. Aminhydrochlorid aus in situ gebildetem Chlorwasserstoff zeigt eine hohe Übersättigung in der Reaktionsmischung, wobei das bereits in höherer Konzentration vorliegende Isocyanat als Lösungsvermittler wirkt. Es reagiert daher im Gegensatz zu aus Amin und Chlorwasserstoff direkt gebildetem und als Feststoff ausgefallenem Aminhydrochlorid relativ schnell mit Phosgen zum Carbamoylchlorid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur partiellen oder vollständigen Auftrennung eines Stoffgemisches bestehend aus Chlorwasserstoff und Phosgen, gegebenenfalls Lösungsmittel, Leichtsiedern und Inerten, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine partielle oder vollständige Kondensation von Phosgen, dann eine Destillation oder Strippung in einer Kolonne zur Entfernung des Chlorwasserstoffes aus dem Sumpfprodukt Phosgen und anschließend eine Wäsche des Kopfproduktes Chlorwasserstoff mit dem Prozeßlösungsmittel zur Absorption des Phosgens im Prozeßlösungsmittel durchgeführt wird. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten aus dem Phosgen und/oder Chlorwasserstoff kann anschließend deren Nachreinigung mittels Adsorption, beispielsweise auf Aktivkohle, oder durch andere geeignete Methoden erfolgen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die teilweise oder vollständige Auftrennung eines Stoffgemisches aus Chlorwasserstoff und Phosgen und gegebenenfalls den genannten anderen Komponenten durch partielle Kondensation, gegebenenfalls mehrstufig und. bei verschiedenen Temperatur- und Druckniveaus, anschließende Destillation oder Strippung in einer Kolonne zur Entfernung von Chlorwasserstoff aus dem Phosgen und schließlich Absorption des im Chlorwasserstoffstrom verbliebenen Phosgens im Prozesslösungsmittel. Dieses ist vorzugsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Mischungen der beiden oder Toluol.

Am Kopf des Absorbers fällt weitgehend reiner Chlorwasserstoff an, der einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann. Der am Sumpf der Destillationskolonne anfallende Phosgenstrom wird in die Isocyanatsynthese zurückgeführt, vorzugsweise zur Umsetzung mit dem Amin in der ersten Stufe, beispielsweise in einem statischen Mischer. Er kann aber auch in einen anderen Apparat des Reaktions- oder Aufarbeitungsteils geführt werden. Der am Sumpf

## 12

- des Absorbers anfallende Phosgen/Waschmittelstrom wird ebenfalls in die Isocyanatsynthese zurückgeführt, das heißt in den ersten oder einen der folgenden Reaktoren oder in eine Kolonne zur Phosgenabtrennung oder zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Insbesondere kann dieser Strom als Rücklauf auf eine Kolonne, beispielsweise eine Reaktionskolonne, verwendet werden. Dies ist besonders deswegen vorteilhaft, da er neben Phosgen und dem Waschmittel noch Chlorwasserstoff enthält, das bei Rückführung in den ersten Reaktor zur Bildung von Aminhydrochlorid führen würde.
- 10 Gegebenenfalls kann der den Absorber verlassende Chlorwasserstoffstrom einer Nachreinigung, insbesondere einer Adsorption auf Aktivkohle, einer Druckwechseladsorption, einer weiteren Wäsche, oder anderen Nachreinigungsverfahren, unterworfen werden. Dadurch können Reste von störenden Komponenten, insbesondere von chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie den Lösungsmitteln Dichlorbenzol oder Chlorbenzol, aus dem Chlorwasserstoffstrom entfernt werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Mischung aus Phosgen und Chlorwasserstoff enthält, wie oben ausgeführt.

- 20 Üblicherweise neben Chlorwasserstoff und Phosgen gegebenenfalls Lösungsmittel wie Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Toluol oder andere sowie gegebenenfalls Leichtsieder und Inerte wie Stickstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform.
- 25 Die partielle Kondensation von Phosgen aus dem anfallenden Gemisch, enthaltend Chlorwasserstoff, Phosgen, gegebenenfalls Lösungsmittel und Inerte, erfolgt ein- oder vorzugsweise mehrstufig bei Temperaturen von -40°C, erreichbar mittels Kältemittel, bis 40°C, erreichbar mittels Kühlwasser, je nach dem Druck im
- 30 Reaktionsteil. Die Destillation zur Entfernung von Chlorwasserstoff aus dem Rückführphosgen wird bei einer Sumpftemperatur von 5 bis 150°C, bevorzugt 5 bis 50°C, einem Kopfdruck von 1 bis 35 bar, bevorzugt 1,5 bis 4,0 bar und einer Kopftemperatur von -20°C bis 30°C, bevorzugt von -10°C bis 0°C, durchgeführt. Alternativ kann der Chlorwasserstoff auch durch Strippen mit einem Inertgas wie Stickstoff, dem Prozeßlösungsmitteldampf, Phosgen oder einem anderen gasförmigen oder zu verdampfenden Stoff aus dem Rückführphosgen entfernt werden. Die Kopftemperatur des Absorbers beträgt -40°C bis 10°C, bevorzugt von -15°C bis 0°C, die
- 40 Sumpftemperatur -10°C bis 30°C, bevorzugt 0 bis 10°C, und der Kopfdruck 1 bis 35 bar, bevorzugt 1,5 bis 4,0 bar. Der Absorptionsmittelstrom kann vorzugsweise vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt werden, damit die Sättigung des Absorptionsmittels mit Chlorwasserstoff nicht im Wäscher stattfindet. Die freiwerdende
- 45 Lösungswärme von Chlorwasserstoff im Absorptionsmittelstrom kann dann extern in einem Wärmetauscher abgeführt werden. Zur Abführung der freiwerdenden Lösungswärme von Chlorwasserstoff im

## 13

Absorptionsmittelstrom kann alternativ auch eine Zwischenkühlung am Absorber verwendet werden.

Die vorgeschaltete partielle Kondensation ist aus energetischen Gründen vorteilhaft, da die Kondensation stufenweise bei verschiedenen Temperatur- und gegebenenfalls Druckniveaus erfolgen kann. Die nachfolgende Destillation liefert am Sumpf einen weitgehend chlorwasserstofffreien Phosgenstrom, so daß sich bei der Umsetzung mit Amin erheblich weniger Aminhydrochlorid bilden kann.

Der Vorteil der dann folgenden Absorption von Phosgen aus dem Chlorwasserstoffstrom ist die Einsparung von Energiekosten, da keine Kondensation und keine weitere Verdampfung des im Chlorwasserstoffstrom verbliebenen Phosgens erforderlich ist. Besondere energetische Einsparungen können erzielt werden, wenn der phosgenhaltige Austrag des Absorbers dem Phosgenierreaktor als Feed oder ggf. einer Reaktionskolonne oder einer Kolonne zur Phosgenabtrennung oder zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches als Rücklauf zugeführt wird, wodurch ggf. in den letzteren Fällen der Kolonnenkopfkondensator eingespart und auf die partielle oder vollständige Kondensation des Brüdenstromes zur Erzeugung eines Rücklaufes verzichtet werden kann. Dadurch wird der Energieverbrauch erheblich gesenkt.

Die Erfindung soll an dem nachfolgenden Beispiel näher erläutert werden.

Beispiel:

Die Trennung eines Chlorwasserstoff / Phosgengemisches erfolgte durch partielle Kondensation, Destillation in einer Glockenbodenkolonne und anschließend Absorption in einem nachgeschalteten Wäscher, wodurch am Sumpfaustrag der Destillationskolonne sehr reines Phosgen und am Kopfaustrag des Wäschers reiner Chlorwasserstoff auf ökonomisch günstige Weise und gleichzeitig bei niedrigen Drücken und damit vermindertem Gefahrenpotential hergestellt werden kann. Aus dem so abgetrennten Chlorwasserstoff werden Lösungsmittelreste mittels Adsorption entfernt.

1) Partielle Kondensation von Phosgen:

Die partielle Kondensation von Phosgen aus einem Strom aus einer Isocyanatsynthese wurde in zwei aufeinanderfolgenden Wärmetauschern bei 33°C (Kühlwasser) und bei -15°C (Sole) durchgeführt. Die eingesetzte Chlorwasserstoff /Phosgenmischung betrug 3,26 kg/h. Der eingesetzte Strom enthielt Phosgen, Chlorwasser-

## 14

stoff, Chlorbenzol, die für eine Isocyanatsynthese typischen Leichtsieder und Inerte. Die Zusammensetzung war 2,43 kg/h Phosgen (74,6 Gew.-%), 0,235 kg/h Chlorwasserstoff (7,2 Gew.-%), 0,56 kg/h Chlorbenzol (17,3 Gew.-%), 0,0106 kg/h  $\text{CCl}_4$

- 5 (0,3 Gew.-%), 0,0169 kg/h  $\text{CHCl}_3$  (0,5 Gew.-%), 0,001 kg/h Kohlendioxid (0,02 Gew.-%) und geringen Mengen Stickstoff (4 ppm). Das erhaltende Gemisch wurde zweiphasig in den Mittelteil der nachfolgenden Destillationskolonne geführt.

- 10 2) Destillation zur Entfernung von Chlorwasserstoff aus dem Phosgen zur Rückgewinnung möglichst reinen Phosgens:

Es wurde eine Glockenbodenkolonne mit 33 Glockenböden verwendet, wobei der Abtriebsteil 22 Glocken und der Verstärkungsteil 11

- 15 Glocken besaß. Der Durchmesser der Kolonne betrug 55 mm. Der Kopfdruck betrug 2,5 bar abs. und die Sumpftemperatur 38°C. Die Kopftemperatur der Kolonne betrug -9°C. Als Verdampfertyp wurde ein Robertverdampfer eingesetzt, als Kopfkondensator ein Rohrbündelapparat mit 13 Rohren.

20

Das aus der partiellen Kondensation erhaltene Gemisch wurde zwischen Abtriebs- und Verstärkungsteil der Kolonne eingespeist. Die Feedtemperatur war 24,5°C. Der Zulauf, die Chlorwasserstoff/Phosgen/Chlorbenzolmischung, wurde zwischen Abtriebs- und Verstär-

- 25 kungsteil zugegeben.

Es wurde ein Gesamtstrom von 5,53 kg/h am Sumpf abgezogen, der 4,9 kg/h Phosgen (89 Gew.-%), 0,0005 kg/h Chlorwasserstoff (100 ppm), 0,57 kg/h Chlorbenzol (10 Gew.-%), 0,02 kg/h  $\text{CHCl}_3$

- 30 (0,3 Gew.-%) und 0,01 kg/h  $\text{CCl}_4$  (0,2 Gew.-%) enthielt. Das am Sumpf der Kolonne abgezogene Phosgen/Chlorbenzolgemisch enthielt damit nur in geringen Spuren Chlorwasserstoff, das heißt, das Phosgen war bezüglich Chlorwasserstoff sehr rein. Das inerte Lösungsmittel Chlorbenzol störte bei einer Rückführung in den
- 35 Reaktionsteil nicht.

Der am Kopf der Kolonne abgezogene Phosgen/Chlorwasserstoffstrom wurde am Kopfkondensator partiell kondensiert und als Rücklauf auf die Kolonne zurückgeführt. Die Rücklaufmenge betrug 0,2 kg/h, wobei die Rücklauftemperatur -20°C war. Im nichtkondensierbaren

40 Strom des Kopfkondensators von 1,24 kg/h lag folgende Zusammensetzung vor: 0,92 kg/h Chlorwasserstoff (74 Gew.-%), 0,32 kg/h Phosgen (26 Gew.-%), 0,2 Gew.-% Kohlendioxid, 0,001 kg/h Kohlenmonoxid, (800 ppm) und geringe Mengen Stickstoff (140 ppm).

45

## 3) Absorber (Wäscher):

Entfernung des Phosgens durch Wäsche des Chlorwasserstoffstroms.

- 5 Es wurde eine Packungskolonne mit einem Durchmesser von 30 mm verwendet, die mit drei Schüssen mit 3x3 mm Maschendrahttringen gefüllt war. Die Schütthöhe betrug je 630 mm pro Schuss. Der Kopfdruck betrug 2,2 bar abs. und die Sumpftemperatur 6°C. Die Kopftemperatur der Kolonne betrug -8°C. Die Kolonne war mit einem  
10 Kopfkondensator ausgestattet. Im Kopf der Kolonne wurde ein Demister zur Vermeidung von Tröpfchenmitriß installiert.

- Der zugeführte Strom der Chlorwasserstoff /Phosgenmischung betrug 1,24 kg/h und besaß die o.g. Zusammensetzung. Die Feedtemperatur  
15 war -20°C. Auf den Kopf des Wäschers wurde ein -25°C kalter Chlorbenzolstrom von 1,32 kg/h gegeben. Die Zusammensetzung betrug 1,3 kg/h Chlorbenzol (99,6 Gew.-%), 0,003 kg/h  $\text{CCl}_4$  (0,2 Gew.-%) und 0,002 kg/h  $\text{CHCl}_3$  (0,2 Gew.-%). Zur Abführung der freiwerdenden Lösungswärme von Chlorwasserstoff im Wasch-Chlorbenzol wurde eine  
20 Zwischenkühlung verwendet. Der Zwischenkühler wurde bei -30°C betrieben.

- Der am Kopf des Wäschers anfallende Brüdenstrom wurde dem Kopfkondensator zugeführt, an dem vor allem mitgerissenen Tröpfchen  
25 abgeschieden wurden. Der kondensierbare Anteil wurde in den Sumpf des Wäschers zurückgeführt. Der nichtkondensierbare Anteil von 0,87 kg/h hatte eine Zusammensetzung von 0,86 kg/h Chlorwasserstoff (99,5 Gew.-%), 0,001 kg/h Phosgen (0,1 Gew.-%), 0,001 kg/h Chlorbenzol (0,1 Gew.-%), 0,001 kg/h Kohlendioxid (0,1 Gew.-%),  
30 0,001 kg/h Kohlenmonoxid (0,1 Gew.-%) und 0,0005 kg/h  $\text{N}_2$  (500 ppm) und jeweils geringe Mengen  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  Phosgen (je 80 ppm). Der Kopfkondensator wurde bei -30°C betrieben. Der so gewonnene Chlorwasserstoffstrom ist sehr rein (99,9 Gew.-%). Die am Sumpf der Kolonne abgezogene Chlorbenzol/Phosgenmischung von 1,69 kg/h hat  
35 die Zusammensetzung von 0,32 kg/h Phosgen (19 Gew.-%), 1,3 kg/h Chlorbenzol (78 Gew.-%), 0,05 kg/h Chlorwasserstoff (3 Gew.-%), 0,0027 kg/h  $\text{CCl}_4$  (0,2 Gew.-%), 0,002 kg/h  $\text{CHCl}_3$  (0,1 Gew.-%) und geringe Mengen Stickstoff (60 ppm).

- 40 4) Nachreinigung von Chlorwasserstoff aus der Chlorwasserstoff/Phosgentrennung

- Der gasförmige Austrag am Kopf des der Absorbers wurde auf einen Aktivkohlefilter geleitet, in dem Reste von Phosgen und Chlor-  
45 benzol auf der Aktivkohle adsorbiert wurden. Es wurde ein sehr reiner Chlorwasserstoffstrom erhalten, in dem mit Inline IR- oder GC-Analyse kein Phosgen oder Chlorbenzol mehr nachweisbar war.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur partiellen oder vollständigen Auftrennung eines Stoffgemisches bestehend aus Chlorwasserstoff und Phosgen, ggf. Lösungsmittel und ggf. Leichtsieder und Inerte, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine partielle oder vollständige Kondensation von Phosgen, dann eine Destillation oder Strippung in einer Kolonne zur Entfernung des Chlorwasserstoffes aus dem Sumpffprodukt Phosgen und anschließend eine Wäsche des Kopfproduktes Chlorwasserstoff mit dem Prozesslösungsmittel zur Absorption des Phosgens im Prozesslösungsmittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die partielle oder vollständige Kondensation von Phosgen bei Temperaturen von -40°C bis 40°C und bei Drücken von 1 bis 35 bar, bevorzugt 3 bis 16 bar, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation zur Entfernung von Chlorwasserstoff aus Phosgen bei einer Sumpftemperatur von 5 bis 150°C, bevorzugt 5 bis 50°C, einem Kopfdruck von 1 bis 35 bar, bevorzugt 1,5 bis 4,0 bar und einer Kopftemperatur von -20°C bis 30°C, bevorzugt von -10°C bis 0°C, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Chlorwasserstoff durch Strippen mit einem Inertgas wie Stickstoff, Prozesslösungsmitteldampf, Phosgen oder einem anderen gasförmigen oder zu verdampfenden Stoff aus dem Phosgen entfernt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorption oder Wäsche mit dem Prozesslösungsmittel durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kopftemperatur des Absorbers -40°C bis 10°C, bevorzugt von -15°C bis 0°C, die Sumpftemperatur -10°C bis 30°C, bevorzugt 0 bis 10°C und der Kopfdruck 1-35 bar, bevorzugt 1,5-4,0 bar beträgt.

## 17

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Absorptionsmittelstrom für die Absorption vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt und gegebenenfalls die Kondensationswärme abgeführt wurde.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationswärme von Chlorwasserstoff und Phosgen im Absorptionsmittel durch eine Zwischenkühlung im Absorber abgeführt wird.
- 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Nachreinigung mittels Adsorption, vorzugsweise auf Aktivkohle, durchgeführt wird.
- 15
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wäsche mit Chlorbenzol erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das am Sumpf der Destillationskolonne gewonnene Phosgen oder die Phosgenlösung in den Reaktionsteil einer Isocyanatsynthese zurückgeführt wird.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das am Sumpf der Destillationskolonne gewonnene Phosgen oder die Phosgenlösung als Rücklauf auf Destillations- oder Reaktionskolonnen oder als Waschlösung für Absorber oder Wäscher verwendet wird.
- 25
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die am Sumpf des Absorbers gewonnene Phosgenlösung in den Reaktionsteil einer Isocyanatsynthese zurückgeführt wird.
- 30
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die am Sumpf des Absorbers oder der Waschkolonne gewonnene Phosgenlösung als Rücklauf auf Destillations- oder Reaktionskolonnen oder als Waschlösung für den Absorber oder Wäscher verwendet wird.
- 35
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der gewonnene Chlorwasserstoff nachfolgend komprimiert wird.
- 40

## 18

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der gewonnene Chlorwasserstoff nachfolgend für eine Ethylendichlorid- (Vinylchlorid-) herstellung oder für einen Deaconprozeß verwendet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C263/10 B01D53/70 C01B7/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 544 611 A (ALHERITIERE LOUIS ET AL) 1 December 1970 (1970-12-01) cited in the application figures 1,2 ---	1
A	US 6 479 690 B1 (GAREL LAURENT ET AL) 12 November 2002 (2002-11-12) cited in the application column 2, line 61 -column 3, line 2 ---	1
A	US 3 574 695 A (IRWIN CARL F ET AL) 13 April 1971 (1971-04-13) cited in the application column 4, line 9 - line 17 ---	1
A	US 3 142 535 A (CHRISTOPH JR FRANK J) 28 July 1964 (1964-07-28) column 1, line 14 - line 60 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2004

Date of mailing of the international search report

04/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Fitz, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/14188

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 764 607 A (EDWARDS WALTER R ET AL) 25 September 1956 (1956-09-25) column 1, line 48 -column 2, line 14 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/14188

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3544611	A	01-12-1970	FR	1469105 A	10-02-1967
			FR	90392 E	01-12-1967
			BE	685280 A	09-02-1967
			DE	1593412 A1	27-08-1970
			GB	1136656 A	11-12-1968
			JP	51006126 B	25-02-1976
			NL	6613704 A ,B	28-06-1967
			YU	244366 A ,B	30-06-1978
US 6479690	B1	12-11-2002	FR	2767821 A1	05-03-1999
			DE	69820078 D1	08-01-2004
			EP	1012132 A1	28-06-2000
			WO	9911597 A1	11-03-1999
			HU	0004600 A2	28-04-2001
			JP	2001514240 T	11-09-2001
US 3574695	A	13-04-1971	GB	1271991 A	26-04-1972
US 3142535	A	28-07-1964	GB	1005112 A	22-09-1965
US 2764607	A	25-09-1956	GB	755844 A	29-08-1956

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C263/10 B01D53/70 C01B7/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01D C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 544 611 A (ALHERITIÈRE LOUIS ET AL) 1. Dezember 1970 (1970-12-01) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 1,2 ---	1
A	US 6 479 690 B1 (GAREL LAURENT ET AL) 12. November 2002 (2002-11-12) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 2 ---	1
A	US 3 574 695 A (IRWIN CARL F ET AL) 13. April 1971 (1971-04-13) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 17 ---	1
A	US 3 142 535 A (CHRISTOPH JR FRANK J) 28. Juli 1964 (1964-07-28) Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 60 ---	1
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachteilig ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2004

Name und Postenschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14188

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 764 607 A (EDWARDS WALTER R ET AL) 25. September 1956 (1956-09-25) Spalte 1, Zeile 48 -Spalte 2, Zeile 14 <small>-----</small>	1



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3544611	A	01-12-1970	FR 1469105 A	10-02-1967
			FR 90392 E	01-12-1967
			BE 685280 A	09-02-1967
			DE 1593412 A1	27-08-1970
			GB 1136656 A	11-12-1968
			JP 51006126 B	25-02-1976
			NL 6613704 A ,B	28-06-1967
			YU 244366 A ,B	30-06-1978
US 6479690	B1	12-11-2002	FR 2767821 A1	05-03-1999
			DE 69820078 D1	08-01-2004
			EP 1012132 A1	28-06-2000
			WO 9911597 A1	11-03-1999
			HU 0004600 A2	28-04-2001
			JP 2001514240 T	11-09-2001
US 3574695	A	13-04-1971	GB 1271991 A	26-04-1972
US 3142535	A	28-07-1964	GB 1005112 A	22-09-1965
US 2764607	A	25-09-1956	GB 755844 A	29-08-1956